

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 5 月 27 日 (27.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/044013 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 4/656, 297/08 (KANAMARU, Masami) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 船橋 英雄 (FUNABASHI, Hideo) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014317
- (22) 国際出願日: 2003 年 11 月 11 日 (11.11.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2002-330762  
2002 年 11 月 14 日 (14.11.2002) JP
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門三丁目 2 番 2 号 プリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): JP, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都 墨田区 横綱一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 金丸 正実
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING PROPYLENE/ETHYLENE BLOCK COPOLYMER AND PROPYLENE/ETHYLENE BLOCK COPOLYMER

(54) 発明の名称: プロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法及びプロピレンーエチレンブロック共重合体

(57) Abstract: A process for producing a propylene/ethylene block copolymer with a satisfactory morphology, which comprises using a catalyst system comprising (1) a metallocene catalyst giving a highly crystalline polypropylene, (2) a metallocene catalyst giving a lowly crystalline polypropylene, (3) a porous support, and (4) an aluminosilicate or a compound capable of forming an ionic complex upon reaction with either of the metallocene catalysts, and optionally containing (5) an organoaluminum compound; and a propylene/ethylene block copolymer obtained by the process. The copolymer is highly transparent and has a low modulus.

(57) 要約: 本発明は、(1) 高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒、(2) 低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒、(3) 多孔質担体、(4) アルミノキサン又は前記メタロセン触媒と反応してイオン性の錯体を形成する化合物、及び必要に応じて(5) 有機アルミニウム化合物よりなる触媒系を用いて、モルホロジー良くプロピレンーエチレンブロック共重合体を製造する方法及び該方法で得られる透明性が高く、低弾性率のプロピレンーエチレンブロック共重合体に関するものである。

WO 2004/044013 A1

## 明 細 書

プロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法及びプロピレンーエチレンブロック共重合体

### 技術分野

本発明は、透明性が高く、低弾性率のプロピレンーエチレンブロック共重合体をモルホロジー良く製造する方法及び該方法で得られるプロピレンーエチレンブロック共重合体に関するものである。

### 背景技術

近年、エンドクリン問題や焼却時のダイオキシン発生等の問題により、軟質ポリ塩化ビニル樹脂の軟質ポリオレフィン樹脂への代替が検討されている。

透明性が高い軟質ポリオレフィン材料をモルホロジーよく生産できる方法が公開されている（例えば、特許第3240589号）が、フィルムやラップに使用すると、軟質ポリ塩化ビニル並の透明性は得られていない。

また、メタロセン触媒を用いる透明性の高い軟質材料の製造方法が公開されている（例えば、特開2000-95820号公報）が、製造時に用いる溶媒中に生成する重合体が完全に溶解するため、溶液粘度が上昇し、溶液中の重合体濃度を高くすることができず、生産性は低い。

本発明は、透明性が高く、低弾性率のプロピレンーエチレンブロック共重合体をモルホロジー良く製造する方法及び該方法で得られるプロピレンーエチレンブロック共重合体に関するものである。

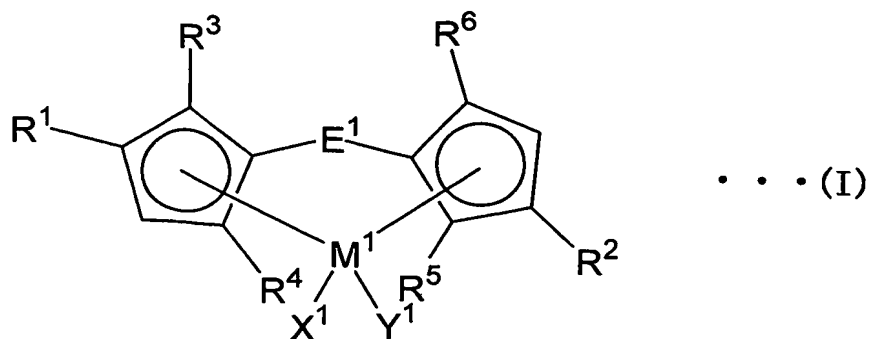
### 発明の開示

本発明者等は、上記の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、従来、低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒のみでは担体に担持してもパウダー粒子を維持したまま製造することは不可能であったが、低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒と高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒を組み合わせて担体に担持することにより、パウダー粒子が固着せずに透明性が高いプロピレンーエチレンブロック共重合体が製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

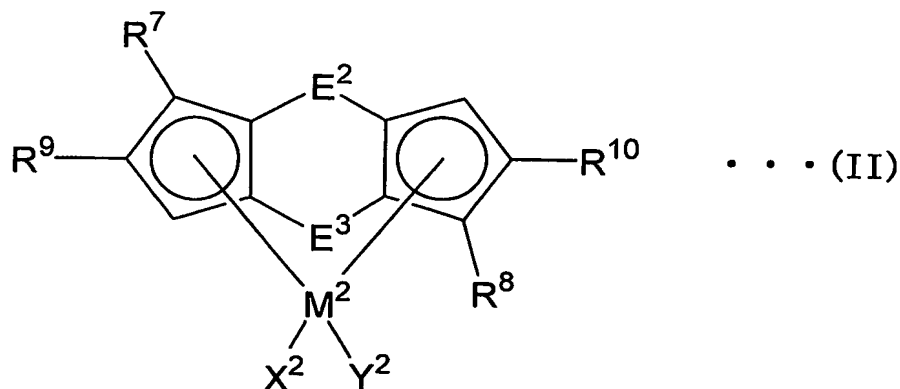
1. (1) 高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒、(2) 低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒、(3) 多孔質担体、(4) アルミノキサン又は前記メタロセン触媒と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、及び必要に応じて(5) 有機アルミニウム化合物よりなる触媒系を用いてプロピレンとエチレンを共重合させるプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法、
2. 第一工程としてプロピレンを重合し、第二工程としてプロピレンとエチレンのランダム共重合を行なう上記1に記載のプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法、
3. プロピレンーエチレンブロック共重合体が、下記要件を満たす上記2に記載のプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法、
  - (1)  $[EEE]$  のトリアド (t r i a d) 連鎖分率  $f_{EEE} \leq 0.1$  (モル%)、(2)  $R1 \cdot R2 \geq 0.5$ 、(3) 極限粘度  $[\eta] \geq 1.0$  dl/g、(4) キシレン可溶部の極限粘度  $[\eta] \geq 1.0$  dl/g
4. 高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒が単架橋メタロセン触媒であり、低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒が二架橋メタロセン触媒である上記1又は2に記載のプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法、

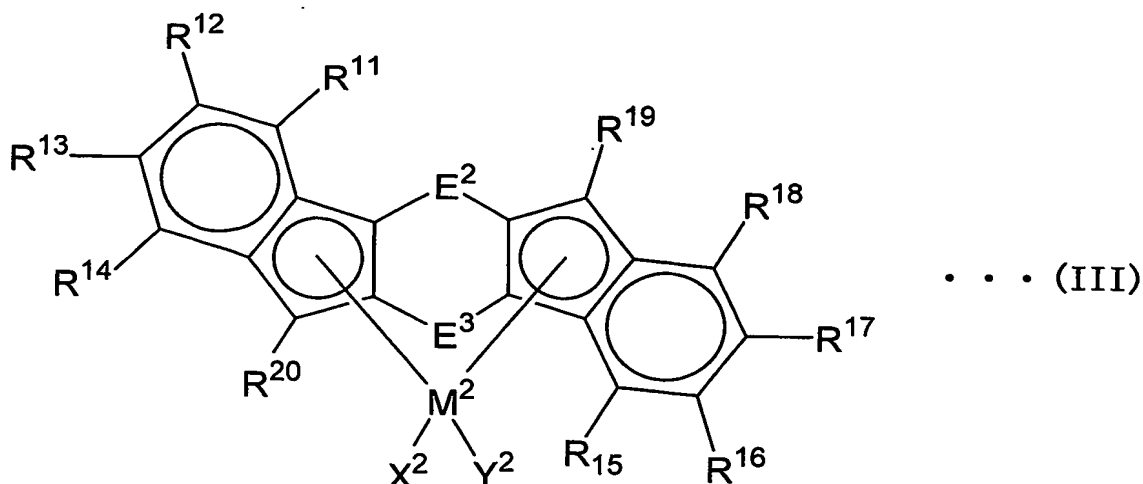
## 5. 単架橋メタロセン触媒が、一般式 (I)



(式中、 $E^1$ は二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を示す。 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ水素、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示す。 $M^1$ は周期律表 I V  $\sim$  V I 族の遷移金属を示す。また、 $X^1$ 、 $Y^1$ はそれぞれ共有結合性の配位子を示す。尚、 $X^1$ 及び $Y^1$ は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。]

で表わされる遷移金属化合物であり、二架橋メタロセン触媒が一般式 (II) 又は一般式 (III)





(式中、 $E^2$  及び  $E^3$  は二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を示す。 $R^9 \sim R^{18}$  は、それぞれ水素、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$  及び  $R^{20}$  は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示す。 $M^2$  は周期律表 I V  $\sim$  V I 族の遷移金属を示す。また、 $X^2$ 、 $Y^2$  はそれぞれ共有結合性の配位子を示す。尚、 $X^1$  及び  $Y^1$  は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。)

で表わされる遷移金属化合物である上記 4 に記載のプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法、

6. 単架橋メタロセン触媒がジメチルシリレンビス(2-メチルベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド又はジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリドであり、二架橋メタロセン触媒が(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド又は(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-n-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリドで

ある上記 4 に記載のプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法、  
 7. 上記 1 又は 2 に記載の方法で製造されたプロピレンーエチレンブロック共重合体、  
 8. 弾性率  $E$  が 330 (MPa) 未満で、且つ内部ヘイズ  $H$  が 55 (%) 未満である上記 7 に記載のプロピレンーエチレンブロック共重合体に関するものである。

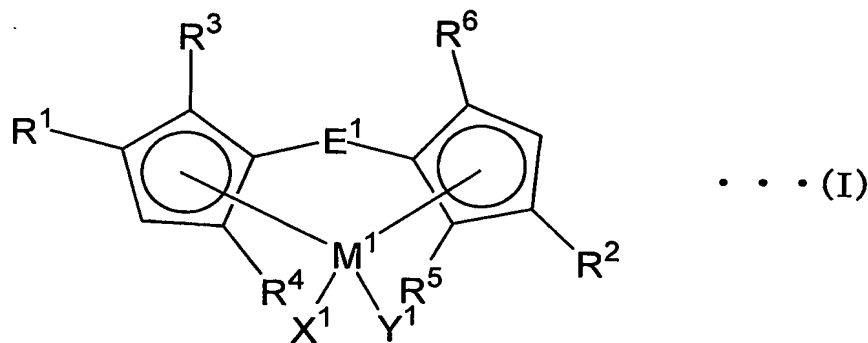
### 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明について、詳細に説明する。

本発明のプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法に用いられる (1) 高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒としては、単架橋メタロセン触媒が挙げられる。

単架橋メタロセン触媒としては、一般式 (I)

一般式 (1)



(式中、 $E^1$  は二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を示す。 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 $R^3 \sim R^6$  は、それぞれ水素、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示す。 $M^1$  は周期律表 I V  $\sim$  V I 族の遷

移金属を示す。また、 $X^1$ 、 $Y^1$ はそれぞれ共有結合性の配位子を示す。尚、 $X^1$ 及び $Y^1$ は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。)

で表わされる遷移金属化合物が挙げられる。

$R^1 \sim R^6$ の炭化水素基としては、炭素数1～20のものが好ましく、特に炭素数1～12のものが好ましい。

この炭化水素基は一価の基として、共役五員環基であるシクロペンタジエニル基と結合していてもよく、又、これが複数個存在する場合には、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ のうちの2個又は $R^2$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ のうちの2個が結合していてもよい。

該共役五員環としては、置換又は非置換のシクロペンタジエニル基、インデニル基及びフルオレニル基である。

ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素原子が挙げられ、アルコキシ基としては、炭素数1～12のものが好ましく挙げられる。

$E^1$ としては、(1)メチレン基、エチレン基、イソプロピレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数1～4のアルキレン基、シクロアルキレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(2)シリレン基、ジメチルシリレン基、メチルフェニレン基、ジフェニルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン基等のシリレン基、オリゴシリレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(3)ゲルマニウム、リン、窒素、硼素又はアルミニウムを含む炭化水素基〔低級アルキル基、フェニル基、ヒドロカルビルオキシ基(好ましくは低級アルコキシ基)等〕、具体的には $(CH_3)_2Ge$ 基、 $(C_6H_5)_2Ge$ 基、 $(CH_3)P$ 基、 $(C_6H_5)P$ 基、 $(C_4H_9)N$ 基、 $(C_6H_5)N$ 基、 $(CH_3)B$ 基、 $(C_4H_9)B$ 基、 $(C_6H_5)B$ 基、 $(C_6H_5)Al$ 基、 $(CH_3O)Al$ 基等が挙げられ

る。

これらの中で、アルキレン基、シリレン基が好ましい。

M<sup>1</sup>は、周期律表Ⅴ～Ⅵ族の遷移金属を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、モリブデン、タングステン等を挙げることができるが、これらの中でチタニウム、ジルコニウム及びハフニウムが好ましく、特にジルコニウムが好適である。

X<sup>1</sup>及びY<sup>1</sup>は、それぞれ共有結合性の配位子であり、具体的には、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～20、好ましくは1～12のリン含有炭化水素基（例えば、ジフェニルホスフィン基等）又は炭素数1～20、好ましくは1～12の珪素含有炭化水素基（例えば、トリメチルシリル基等）、炭素数1～20、好ましくは1～12の炭化水素基又はハロゲン含有硼素化合物（例えば、B F<sub>4</sub>, B (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>）を示す。

これらの中で、ハロゲン原子及び炭化水素基が好ましい。

この  $X^1$  及び  $Y^1$  は互いに同一であっても異なってもよい。

一般式（I）で表わされる遷移金属化合物の具体例として、以下の化合物を挙げることができる。

①メチレンビス（インデニル）チタニウムジクロリド，エチレンビス（インデニル）チタニウムジクロリド，メチレンビス（インデニル）チタニウムクロロヒドリド，エチレンビス（インデニル）メチルチタニウムクリド，エチレンビス（インデニル）メトキシクロロチタニウム，エチレンビス（インデニル）チタニウムジエトキシド，エチレンビス（インデニル）ジメチルチタニウム，エチレンビス（４，５，６，７－テトラヒドロインドニル）チタニウムジクロリド，エチレンビス（２－メチルインドニル）チタニウムジクロリド，エチレンビス（２，４，７－トリメチルインドニ



ル) チタニウムジクロリド、エチレンビス (2-メチル-4, 5-ベンゾ  
インデニル) チタニウムジクロリド、エチレンビス (2-メチル-4-フ  
ェニルインデニル) チタニウムジクロリド、エチレンビス (2-メチル-  
4, 5, 6, 7-テトラメチルインデニル) チタニウムジクロリド、エチ  
レンビス (2-メチル-5, 6-ジメチルインデニル) チタニウムジクロ  
リド、エチレンビス (2-メチル-4- (1-ナフチル) インデニル) チ  
タニウムジクロリド、エチレンビス (2-メチル-4- (2-ナフチル)  
インデニル) チタニウムジクロリド、エチレンビス (2-メチル-4- i  
-プロピルインデニル) チタニウムジクロリド、エチレンビス (2-エチ  
ル-4-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド、エチレンビス (2  
-メチル-4-トルイルインデニル) チタニウムジクロリド、エチレンビ  
ス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド、エチレンビス  
 (2-メチル-4-トリメチルシリルインデニル) チタニウムジクロリド、  
エチレンビス (2, 4-ジメチル-5, 6, 7-トリヒドロインデニル)  
チタニウムジクロリド、エチレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニ  
ル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリ  
ド、エチレン (2-メチル-4-t-ブチルシクロペンタジエニル)  
 (3'-t-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ  
クロリド、エチレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)  
 (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジク  
ロリド、イソプロピリデンビス (2-メチルインデニル) チタニウムジク  
ロリド、イソプロピリデンビス (インデニル) チタニウムジクロリド、イ  
ソプロピリデンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリ  
ド、イソプロピリデン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3',  
5'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、イソプロ  
ピリデン (2-メチル-4-t-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-

ト-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、エチレンビス (2-メチルベンゾインデニル) チタニウムジクロリド、エチレンビス (ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド等のアルキレン基で架橋した共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

②ジメチルシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (インデニル) メチルチタニウムクロリド、ジメチルシリレンビス (インデニル) メトキシクロロチタニウム、ジメチルシリレンビス (インデニル) チタニウムジエトキシド、ジメチルシリレンビス (インデニル) ジメチルチタニウム、ジメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 4, 7-トリメチルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラメチルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-5, 6-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4- (1-ナフチル) インデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4- (2-ナフチル) インデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4- i-プロピルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-エチル-4-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-トリルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス

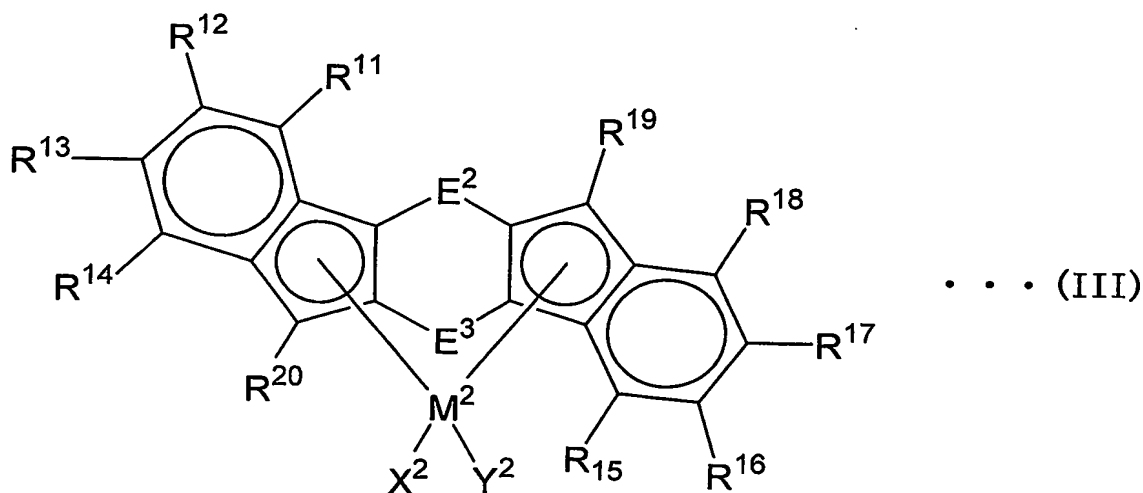
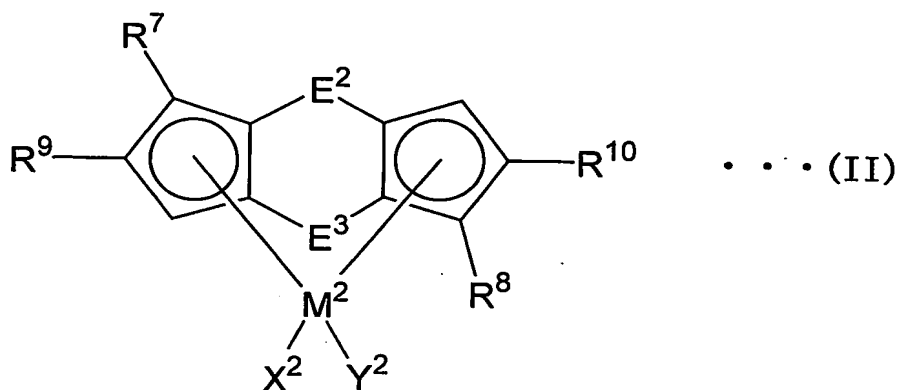
(2-メチル-4-トリメチルシリルインデニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2, 4-ジメチル-5, 6, 7-トリヒドロインデニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3'-tert-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、イソプロピリデンビス(2-メチルインデニル)チタニウムジクロリド、イソプロピリデンビス(インデニル)チタニウムジクロリド、イソプロピリデンビス(2, 4-ジメチルインデニル)チタニウムジクロリド、イソプロピリデン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、イソプロピリデン(2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3'-tert-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチルベンゾインデニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(ベンゾインデニル)チタニウムジクロリド等のシリレン基架橋共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

更には、上記①～②の記載の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、メチル原子、フェニル原子等に置き換えたもの、又、上記遷移金属化合物の中心金属のチタニウムをジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タングステン等に置き換えたものを挙げることができる。

本発明のプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法に用いられる(2)低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒としては、二架

橋メタロセン触媒が挙げられる。

二架橋メタロセン触媒としては、一般式 (II) 又は一般式 (III)



(式中、 $E^2$  及び  $E^3$  は二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を示す。 $R^9 \sim R^{18}$  は、それぞれ水素、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$  及び  $R^{20}$  は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示す。 $M^2$  は周期律表 IV～VI 族の遷移金属を示す。また、 $X^2$ 、 $Y^2$  はそれぞれ共有結合性の配位子を示す。尚、 $X^1$  及び  $Y^1$  は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。)

で表わされる遷移金属化合物が挙げられる。

$R^7 \sim R^{20}$ の炭化水素基としては、炭素数1～20のものが好ましく、特に炭素数1～12のものが好ましい。

この炭化水素基は一価の基として、共役五員環基であるシクロペンタジエニル基と結合していてもよく、又、これが複数個存在する場合には、一般式(II)式においては、 $R^7$ と $R^9$ が、又は $R^8$ と $R^{10}$ が結合していてもよく、一般式(III)においては、 $R^{11} \sim R^{14}$ 、 $R^{20}$ が、又は $R^{15} \sim R^{19}$ のうちの2個が結合していてもよい。

該共役五員環としては、置換又は非置換のシクロペンタジエニル基、インデニル基及びフルオレニル基である。

ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素原子が挙げられ、アルコキシ基としては、炭素数1～12のものが好ましく挙げられる。

この $E^2$ 及び $E^3$ としては、(1)メチレン基、エチレン基、イソプロピレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数1～4のアルキレン基、シクロアルキレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(2)シリレン基、ジメチルシリレン基、メチルフェニレン基、ジフェニルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン基等のシリレン基、オリゴシリレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(3)ゲルマニウム、リン、窒素、硼素又はアルミニウムを含む炭化水素基〔低級アルキル基、フェニル基、ヒドロカルビルオキシ基(好ましくは低級アルコキシ基)等〕、具体的には、 $(CH_3)_2Ge$ 基、 $(C_6H_5)_2Ge$ 基、 $(CH_3)P$ 基、 $(C_6H_5)P$ 基、 $(C_4H_9)N$ 基、 $(C_6H_5)N$ 基、 $(CH_3)B$ 基、 $(C_4H_9)B$ 基、 $(C_6H_5)B$ 基、 $(C_6H_5)Al$ 基、 $(CH_3O)Al$ 基等が挙げられる。

これらの中で、アルキレン基、シリレン基が好ましい。

$E^2$  及び  $E^3$  は互いに同じでも異なってもよい。

$M^2$  は、周期律表 I V ~ V I 族の遷移金属を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、モリブデン、タングステン等を挙げることができるが、これらの中でチタニウム、ジルコニウム及びハフニウムが好ましく、特にジルコニウムが好適である。

$X^2$  及び  $Y^2$  は、それぞれ共有結合性の配位子であり、具体的には、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 のアルコキシ基、アミノ基、炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 12 のリン含有炭化水素基（例えば、ジフェニルホスフィン基等）又は炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 12 の珪素含有炭化水素基（例えば、トリメチルシリル基等）、炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 12 の炭化水素基又はハロゲン含有硼素化合物（例えば、 $BF_4$ 、 $B(C_6H_5)_4$ ）を示す。

これらの中で、ハロゲン原子及び炭化水素基が好ましい。

この  $X^2$  及び  $Y^2$  は互いに同一であっても異なってもよい。

一般式 (II) で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (3-トリメチルシリル-4-メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリル-4-メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド等が挙げられる。

上記の記載の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、メチル原子、フェニル原子等の置き換えたもの、又、上記遷

移金属化合物の中心金属のチタニウムをジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タングステン等に置き換えたものを挙げることができる。

一般式 (III) で表される遷移金属化合物の具体例としては、

(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3-メチル-4-イソプロピルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3-メチル-5, 6-ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-i-プロピルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-メチル-4-イソプロピルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン)

(2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス (3, 5, 6 - トリメチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス (3 - メチル - 4, 7 - ジ - i - プロピルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス (3 - メチル - 4 - フェニルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) - ビス (3 - メチル - 4 - i - プロピルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 - メチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 - i - プロピルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 - n - ブチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 - トリメチルシリルメチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 - トリメチルシリルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 - フェニルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3 - メチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3 - i - プロピルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3 - n - ブチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3 - トリメチルシリルメチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3 - トリメチ



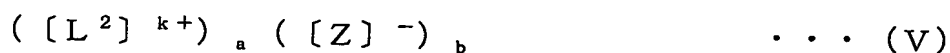
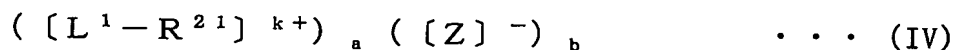
ルシリルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-イソプロピルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルインデニル) チタニウムジクロリド等が挙げられる。

上記の記載の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、メチル原子、フェニル原子等の置き換えたもの、又、上記遷移金属化合物の中心金属のチタニウムをジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タングステン等に置き換えたものを挙げることができる。

高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒と低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒との混合比率 (モル比) は、1/1000~1000/1、好ましくは1/1000~100/1、更に好ましくは、1/1000~10/1である。

この範囲であると、十分な軟質性を有するプロピレン-エチレンブロック共重合体を得ることができる。

次に、(4) 触媒成分のうちの (4-1) 触媒成分としては、上記 (1) 触媒成分及び (2) 触媒成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成しうる化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、次の一般式 (IV) 又は (V)



(但し、 $L^2$ は、 $M^3$ 、 $R^{22}R^{23}M^4$ 、 $R^{24}_3C$ 又は $R^{25}M^5$ である。)

〔(IV)，(V)式中、 $L^1$ はルイス塩基、 $[Z]^-$ は、非配位性アニオン  
 $[Z^1]^-$ 及び $[Z^2]^-$ 、ここで $[Z^1]^-$ は複数の基が元素に結合したア  
 ニオン、即ち $[M^3G^1G^2 \cdots G^f]^-$  (ここで、 $M^3$ は周期律表第5～  
 15族元素、好ましくは周期律表第13～15族元素を示す。 $G^1 \sim G^f$   
 はそれぞれ水素原子，ハロゲン原子，炭素数1～20のアルキル基，炭素  
 数2～40のジアルキルアミノ基，炭素数1～20のアルコキシ基，炭素  
 数6～20のアリール基，炭素数6～20のアリールオキシ基，炭素数7  
 ～40のアルキルアリール基，炭素数7～40のアリールアルキル基，炭  
 素数1～20のハロゲン置換炭化水素基，炭素数1～20のアシルオキシ  
 基，有機メタロイド基、又は炭素数2～20のヘテロ原子含有炭化水素基  
 を示す。 $G^1 \sim G^f$ のうち2つ以上が環を形成していてもよい。 $f$ は  
 〔(中心金属 $M^3$ の原子価) + 1〕の整数を示す。)、

$[Z^2]^-$ は、酸解離定数の逆数の対数 ( $pK_a$ ) が-10以下のブレ  
 ンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩  
 基、又は一般的に超強酸と定義される酸の共役塩基を示す。また、ルイス  
 塩基が配位していてもよい。

また、 $R^{21}$ は、水素原子，炭素数1～20のアルキル基，炭素数6～  
 20のアリール基，アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、  
 $R^{22}$ 及び $R^{23}$ はそれぞれシクロペンタジエニル基，置換シクロペンタジ  
 エニル基，インデニル基又はフルオレニル基、 $R^{24}$ は炭素数1～20の  
 アルキル基，アリール基，アルキルアリール基又はアリールアルキル基を  
 示す。

$R^{25}$ は、テトラフェニルポルフィリン，フタロシアニン等の大環状配  
 位子を示す。

$k$ は、 $[L^1 - R^{21}]$ ， $[L^2]$ のイオン価数で1～3の整数、 $a$ は1

以上の整数、 $b = (k \times a)$  である。

$M^4$ は、周期律表第1～3、11～13、17族元素を含むものであり、 $M^5$ は、周期律表第7～12族元素を示す。]

で表されるものを好適に使用することができる。

ここで、 $L^1$ の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、N,N-ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-ブromo-N,N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N,N-ジメチルアニリン等のアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン等のホスフィン類、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、安息香酸エチル等のエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類等を挙げることができる。

$R^{21}$ の具体例としては水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基等を挙げることができ、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基等を挙げることができる。

$R^{24}$ の具体例としては、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基等を挙げることができ、 $R^{25}$ の具体例としてはテトラフェニルポルフィン、フタロシアニン、アリル、メタリル等を挙げることができる。

また、 $M^4$ の具体例としては、Li, Na, K, Ag, Cu, Br, I, I<sub>3</sub>等を挙げることができ、 $M^5$ の具体例としては、Mn, Fe, Co, Ni, Zn等を挙げることができる。

また、 $[Z^1]^-$ 、即ち $[M^3G^1G^2 \cdots G^f]$ において、 $M^3$ の具体例としてはB, Al, Si, P, As, Sb等、好ましくはB及びAlが挙げられる。

また、 $G^1$ ,  $G^2 \sim G^f$ の具体例としては、ジアルキルアミノ基として、ジメチルアミノ基, ジエチルアミノ基等、アルコキシ基又はアリールオキシ基としてメトキシ基, エトキシ基,  $n$ -ブトキシ基, フェノキシ基等、炭化水素基としてメチル基, エチル基,  $n$ -プロピル基, イソプロピル基,  $n$ -ブチル基, イソブチル基,  $n$ -オクチル基,  $n$ -エイコシル基, フェニル基,  $p$ -トリル基, ベンジル基, 4- $t$ -ブチルフェニル基, 3, 5-ジメチルフェニル基等、ハロゲン原子としてフッ素, 塩素, 臭素, ヨウ素, ヘテロ原子含有炭化水素基として $p$ -フルオロフェニル基, 3, 5-ジフルオロフェニル基, ペンタクロロフェニル基, 3, 4, 5-トリフルオロフェニル基, ペンタフルオロフェニル基, 3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基, ビス(トリメチルシリル)メチル基等、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基, トリメチルゲルミル基, ジフェニルアルシン基, ジシクロヘキシルアンチモン基, ジフェニル硼素等が挙げられる。

また、非配位性のアニオン、即ち $pK_a$ が $-10$ 以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基 $[Z^2]^-$ の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン( $CF_3SO_3^-$ ), ビス(トリフルオロメタンスルホンル)メチルアニオン, ビス(トリフルオロメタンスルホンル)ベンジルアニオン, ビス(トリフルオロメタンスルホンル)アミド, 過塩素酸アニオン( $ClO_4^-$ ), トリフルオロ酢酸アニオン( $CF_3CO_2^-$ ), ヘキサフルオロアンチモンアニオン( $SbF_6^-$ ), フルオロスルホン酸アニオン( $FSO_3^-$ ), クロロスルホン酸アニオン( $ClSO_3^-$ ), フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化アンチモン( $FSO_3/SbF_5$ ) $^-$ , フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化砒素( $FSO_3/AsF_5$ ) $^-$ , トリフルオロメタンスルホン酸/5-フッ化アンチモン( $CF_3SO_3/SbF_5$ ) $^-$ 等を挙げるこ

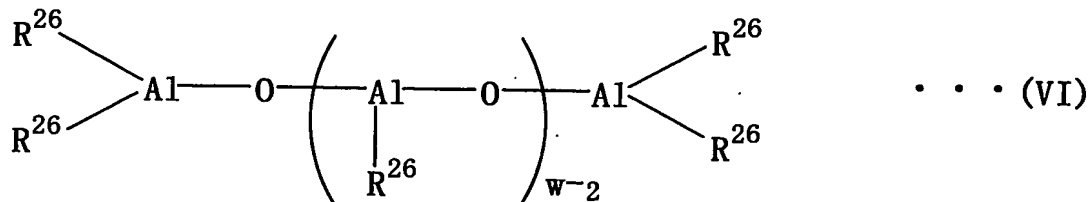
ができる。

このような前記（１）触媒成分及び（２）触媒成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、即ち（４－１）触媒成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ－ $n$ －ブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル（トリ－ $n$ －ブチル）アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル（トリ－ $n$ －ブチル）アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフェニル（メチル）アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル（２－シアノピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリ－ $n$ －ブチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラ－ $n$ －ブチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジル（トリ－ $n$ －ブチル）アンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニル（メチル）アンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリメチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルピリジニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジルピリジニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メ

チル（２－シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジル（２－シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（４－シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルホスホニウム，テトラキス〔ビス（３，５－ジトリフルオロメチル）フェニル〕硼酸ジメチルアニリニウム，テトラフェニル硼酸フェロセニウム，テトラフェニル硼酸銀，テトラフェニル硼酸トリチル，テトラフェニル硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸フェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（１，１’－ジメチルフェロセニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸デカメチルフェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ナトリウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン，テトラフルオロ硼酸銀，ヘキサフルオロ燐酸銀，ヘキサフルオロ砒素酸銀，過塩素酸銀，トリフルオロ酢酸銀，トリフルオロメタンスルホン酸銀等を挙げることができる。

（４－１）触媒成分は一種用いてもよく、又二種以上を組み合わせ用いてもよい。

一方、（４－２）触媒成分のアルミノキサンとしては、一般式（VI）

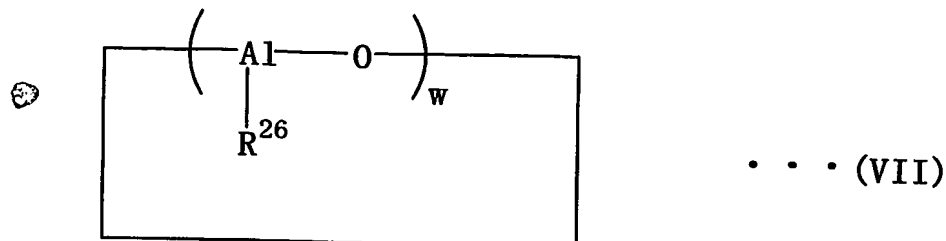


（式中、 $\text{R}^{26}$ は、炭素数１～２０、好ましくは１～１２のアルキル基、アルケニル基，アリール基，アリールアルキル基等の炭化水素基又はハロ

ゲン原子を示し、 $w$ は平均重合度を示し、通常2～50、好ましくは2～40の整数である。

尚、各 $R^{26}$ は同じでも異なってもよい。）

で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式 (VII)



(式中、 $R^{26}$ 及び $w$ は前記一般式 (VI) におけるものと同じである。)

で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水等の縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。

例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩等に含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、更に水を反応させる方法等がある。

尚、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

(1) 触媒成分と (2) 触媒成分の合計量と (4) 触媒成分との使用割合は、(4) 触媒成分として (4-1) 触媒成分化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは10 : 1～1 : 100、より好ましくは2 : 1～1 : 10の範囲が望ましく、上記範囲内であると、単位質量ポリマー当りの触

媒コストが安価で、実用的である。

また、(4-2) 触媒成分化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1:1~1:1000000、より好ましくは1:10~1:100000の範囲が望ましい。

この範囲内であると、単位質量ポリマーあたりの触媒コストが安価で、実用的である。

また、(4) 触媒成分としては(4-1) 触媒成分、(4-2) 触媒成分を単独又は二種以上組み合わせて用いることもできる。

また、プロピレン-エチレンブロック共重合体を製造する際の重合用触媒は、上記(1) 触媒成分及び(2) 触媒成分並びに(4) 触媒成分に加えて(5) 触媒成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。

ここで、(5) 触媒成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式(VIII)



[式中、 $R^{27}$ は炭素数1~10のアルキル基、Jは水素原子、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン原子を示し、vは1~3の整数である]

で示される化合物が用いられる。

前記一般式(VIII)で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合



せて用いてもよい。

プロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法においては、上述した(1)触媒成分+(2)触媒成分、(4)触媒成分及び(5)触媒成分を用いて予備接触を行なうこともできる。

予備接触は、(1)触媒成分+(2)触媒成分に、例えば、(4)触媒成分を接触させることにより行なうことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

これら予備接触により触媒活性の向上や、助触媒である(4)触媒成分の使用割合の低減等、触媒コストの低減に効果的である。

また、予備接触温度は、通常 $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10^{\circ}\text{C}$ ～ $150^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは、 $0^{\circ}\text{C}$ ～ $80^{\circ}\text{C}$ である。

予備接触においては、溶媒の不活性炭化水素として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素等を用いることができる。

これらの中で特に好ましいものは、脂肪族炭化水素である。

前記(1)触媒成分と(2)触媒成分の合計量と(5)触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは $1:1\sim 1:10000$ 、より好ましくは $1:5\sim 1:2000$ 、更に好ましくは $1:10\sim 1:1000$ の範囲が望ましい。

該(5)触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になると共に、重合体中に多量に残存し、好ましくない。

多孔質担体としては、具体的には、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$ やこれらの混合物、例えば、シリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、グラスファイバー等が挙げられる。

これらの中では、特に $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が好ましい。

尚、上記多孔質担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩等を含有してもよい。

一方、上記以外の担体として、 $MgCl_2$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ 等で代表される一般式 $MgR^{28}_xX^1_y$ で表されるマグネシウム化合物やその錯塩等を挙げることができる。

ここで、 $R^{28}$ は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基又は炭素数6～20のアリール基、 $X^1$ はハロゲン原子又は炭素数1～20のアルキル基を示し、 $x$ は0～2、 $y$ は0～2で、かつ $x+y=2$ である。

各 $R^{28}$ 及び各 $X^1$ はそれぞれ同一でもよく、又、異なってもいてもよい。

また、有機担体としては、ポリスチレン、スチレンージビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリ1ーブテン、置換ポリスチレン、ポリアリレート等の重合体やスターチ、カーボン等を挙げるができる。

プロピレンーエチレンブロック共重合体の製造に用いられる触媒の担体としては、 $MgCl_2$ 、 $MgCl(OC_2H_5)$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ 等も好ましい。

また、担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常1～300 $\mu m$ 、好ましくは10～200 $\mu m$ 、より好ましくは20～100 $\mu m$ である。

粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。

また、担体の比表面積は、通常1～1000 $m^2/g$ 、好ましくは50～500 $m^2/g$ 、細孔容積は通常0.1～5 $cm^3/g$ 、好ましくは0.3～3 $cm^3/g$ である。

比表面積又は細孔容積が上記範囲であると、触媒活性が上昇する。

尚、比表面積及び細孔容積は、例えば、BET法に従って吸着された窒

素ガスの体積から求めることができる。

更に、上記担体が無機酸化物担体である場合には、通常150～1000℃、好ましくは200～800℃で焼成して用いることが望ましい。

触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、(1)触媒成分+(2)触媒成分及び(4)触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは(1)触媒成分+(2)触媒成分及び(4)触媒成分の両方を担持させるのが望ましい。

該担体に、(1)触媒成分+(2)触媒成分及び(4)触媒成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば①(1)触媒成分+(2)触媒成分及び(4)触媒成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、②担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理した後、不活性溶媒中で(1)触媒成分+(2)触媒成分及び(4)触媒成分の少なくとも一方と混合する方法、③担体と(1)触媒成分+(2)触媒成分、及び／又は(4)触媒成分と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、④(1)触媒成分+(2)触媒成分又は(4)触媒成分を担体に担持させた後、(4)触媒成分又は(1)触媒成分+(2)触媒成分と混合する方法、⑤(1)触媒成分+(2)触媒成分と(4)触媒成分との接触反応物を担体と混合する方法、⑥(1)触媒成分+(2)触媒成分と(4)触媒成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法等を用いることができる。

尚、上記④、⑤及び⑥の方法において、(5)触媒成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

プロピレン-エチレンブロック共重合体の製造に用いられる触媒の製造においては、前記(1)触媒成分+(2)触媒成分、(4)触媒成分、(5)触媒成分を接触させる際に、弾性波を照射させて触媒を調製してもよい。

弾性波としては、通常音波、特に好ましくは超音波が挙げられる。

具体的には、周波数が1～1000kHzの超音波、好ましくは10～500kHzの超音波が挙げられる。

このようにして得られた触媒は、一旦、溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよいし、そのまま重合に用いてもよい。

また、プロピレンーエチレンブロック共重合体の製造においては、(1) 触媒成分+ (2) 触媒成分及び (4) 触媒成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。

例えば、(1) 触媒成分+ (2) 触媒成分及び (4) 触媒成分の少なくとも一方と担体と更に必要により前記 (5) 触媒成分の有機アルミニウム化合物を加え、エチレン等のオレフィンを常圧～2MPa加えて、 $-20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ で1分～2時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

このプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造に用いられる触媒における (4-1) 触媒成分と担体との使用割合は、質量比で好ましくは1:5～1:10000、より好ましくは1:10～1:500とするのが望ましく、(4-2) 成分と担体との使用割合は、質量比で好ましくは1:0.5～1:1000、より好ましくは1:1～1:50とするのが望ましい。

(4) 触媒成分として二種以上を混合して用いる場合は、各 (4) 触媒成分と担体との使用割合が質量比で上記範囲内にあることが望ましい。

また、(1) 触媒成分+ (2) 触媒成分と担体との使用割合は、質量比で、好ましくは1:5～1:10000、より好ましくは1:10～1:500とするのが望ましい。

(4) 触媒成分 [(4-1) 触媒成分又は (4-2) 触媒成分] と担体

との使用割合、又は（１）触媒成分＋（２）触媒成分と担体との使用割合が上記範囲内であると、活性が上昇したり、パウダーモルホロジーも向上する。

このようにして調製された重合用触媒の平均粒径は、通常  $2 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは  $20 \sim 100 \mu\text{m}$  であり、比表面積は、通常  $20 \sim 1000 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $50 \sim 500 \text{m}^2/\text{g}$  である。

平均粒径が  $2 \mu\text{m}$  以上であると重合体中の微粉が減少し、 $200 \mu\text{m}$  以下であると重合体中の粗大粒子が減少する。

比表面積が  $20 \text{m}^2/\text{g}$  以上であると活性が上昇し、 $1000 \text{m}^2/\text{g}$  以下であると重合体の嵩密度が上昇する。

また、プロピレン－エチレンブロック共重合体の製造に用いられる触媒において、担体  $100 \text{g}$  中の遷移金属量は、通常  $0.05 \sim 10 \text{g}$ 、特に  $0.1 \sim 2 \text{g}$  であることが好ましい。

遷移金属量が上記範囲内であると、活性が上昇する。

第一工程のプロピレンの重合は、スラリー重合又は塊状重合より選択することができる。

第二工程のプロピレンとエチレンの共重合は、スラリー、塊状、気相重合より選択することができる。

第一工程及び第二工程は、多段重合にすることもできる。

プロピレン単独重合における重合条件としては、その重合圧は、特に制限はなく、通常、大気圧  $\sim 8 \text{MPa}$ 、好ましくは  $0.2 \sim 5 \text{MPa}$ 、重合温度は、通常、 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $30 \sim 100^\circ\text{C}$  の範囲で適宜選ばれる。

重合時間は、通常、 $5 \text{分} \sim 20 \text{時間}$ 、好ましくは、 $10 \text{分} \sim 10 \text{時間程度}$  である。

共重合部の重合条件としては、その重合圧は、特に制限はなく、通常、大気圧～8 MPa、好ましくは0.2～5 MPa、重合温度は、通常、0～200℃、好ましくは、20～100℃の範囲で適宜選ばれる。

重合時間は、通常、1分～20時間、好ましくは、1分～10時間程度である。

供給するプロピレンとエチレンの比率はモル比で、0.01～9、好ましくは0.05～2.3である。

プロピレン単独重合部及び共重合部における重合体の分子量は、連鎖移動剤の添加、好ましくは水素の添加を行うことで調節することができる。

また、窒素等の不活性ガスを存在させてもよい。

重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素等を用いることができる。

これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。

尚、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

重合に際しては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。

予備重合は、固体触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

予備重合に用いるオレフィンについては特に制限はなく、前記に例示したものと同様のもの、例えば、エチレン、炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン、又はこれらの混合物等を挙げるができるが、該重合において用いるエチレン又はプロピレンを用いることが有利である。

また、予備重合温度は、通常 $-20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 80^{\circ}\text{C}$ である。

予備重合においては、溶媒として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素等を用いることができる。

これらの中で、特に好ましいのは脂肪族炭化水素である。

また、予備重合は無溶媒で行ってもよい。

予備重合においては、予備重合生成物の極限粘度 $[\eta]$  ( $135^{\circ}\text{C}$ デカリン中で測定) が $0.2 \text{ dl/g}$ 以上、特に $0.5 \text{ dl/g}$ 以上、触媒中の遷移金属成分1ミリモル当たりに対する予備重合生成物の量が $1 \sim 10000 \text{ g}$ 、特に $10 \sim 1000 \text{ g}$ となるように条件を調整することが望ましい。

本発明の触媒系を用いて得られるプロピレン (P) -エチレン (E) ブロック共重合体の $[\text{EEE}]$ のトリアド (t r i a d) 連鎖分率 $f_{\text{EEE}} \leq 0.1$  (モル%) であり、好ましくは $0.08$ モル%以下であり、更に好ましくは $0.05$ モル%以下である。

$0.1$ モル%以下であると、透明性が向上する。

トリアド (t r i a d) 連鎖分率 $f_{\text{EEE}}$ は、 $\text{Mg/Ti}$ 系触媒を用いると大きくなるから、 $0.1$ 以下にするには、本願発明の触媒系を用いる必要がある。

また、本発明の触媒系を用いて得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体は、プロピレンの反応性比を $r_1$ 、エチレンの反応性比を $r_2$ とした場合、 $R_1 \cdot R_2 \geq 0.5$ 、好ましくは $1.0$ 以上であり、更に好ましくは $1.1$ 以上である。

$0.5$ 以上を満たさないと、耐熱性が不十分となることがある。

尚、 $r_1 \cdot r_2$ は、ホモ重合量とランダム共重合量との割合により制御することができる。

エチレン含量は、1.0モル%以上、好ましくは2.0モル%以上であり、これを満たさないと軟質性が十分でないことがある。

従って、 $R_1 \cdot R_2$ を0.5以上にするには、例えば、ホモ重合量を5質量%以上とすればよい。

$f_{EEE}$ 、 $r_1 \cdot r_2$ 及び共重合体中のエチレン含量は、下記のようにして求めることができる。

本発明のプロピレン (P) - エチレン (E) ブロック共重合体において、以下の三連鎖は、A. Zambelliらにより「Macromolecules, 8, 687 (1975)」で提案された $^{13}\text{C}$ -NMRのピークの帰属に従い、次式で計算することができる。

$$EPE = I_8$$

$$PPE = I_9 + (I_{10}/2) + I_{11}$$

$$EEE = (EEE/2) + (PEE/4) = (I_{12}/2) + (I_{13}/4)$$

$$PPP = I_{14} + (I_{10}/2)$$

$$PEE = I_{15}$$

$$PEP = I_{16} + (I_{17} + I_{18})/4$$

ここで、 $I_8 = 33.3 \text{ ppm}$ の強度、 $I_9 = 31.1 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{10} = 31.2 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{11} = 34.1 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{12} = 30.0 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{13} = 30.4 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{14} = 29.2 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{15} = 27.3 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{16} = 24.7 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{17} = 34.9 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{18} = 34.6 \text{ ppm}$ の強度である。

$T = EPE + PPE + EEE + PPP + PEE + PEP$ とおくと  
各トリアド連鎖分率 (モル%) は次式で計算できる。

$$f_{EPE} = (EPE/T) \times 100$$

$$f_{PPE} = (PPE/T) \times 100$$



$$f_{EEE} = (EEE/T) \times 100$$

$$f_{PPP} = (PPP/T) \times 100$$

$$f_{PEE} = (PEE/T) \times 100$$

$$f_{PEP} = (PEP/T) \times 100$$

ジアド (dyad) 連鎖分率は、上記トリアド連鎖分率から次式で計算することができる。

$$f_{PP} = f_{PPP} + [f_{PPE} / 2]$$

$$f_{PE} = f_{EPE} + f_{PEP} + [(f_{PPE} + f_{PEE}) / 2]$$

$$f_{EE} = f_{EEE} + [f_{PEE} / 2]$$

また、 $r_1 \cdot r_2$  (プロピレンとエチレンの反応性比の積) は、ジアド連鎖分率から次式で計算できる。

$$r_1 \cdot r_2 = (4 f_{EE} \cdot f_{PP}) / (f_{EP} \cdot f_{EP})$$

更に、エチレン含量 (モル%) は、次式で計算することができる。

$$\text{エチレン含量 (モル\%)} = f_{EE} + (f_{PE} / 2)$$

[ $^{13}\text{C}$ -NMRの測定]

試料 220 mg を 10 mm 径 NMR 試料管に採取し、1, 2, 4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン (90/10 容量%) 混合溶媒 3 mL を添加する。

アルミブロックヒーターを用いて、140°C で均一に溶解後、 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを測定する。

NMR 測定条件は、次の通り。

NMR 装置                      日本電子製 EX400 (400 MHz NMR 装置)

パルス幅                      7.5  $\mu$ s (45 度パルス)

パルス繰り返し時間      4 秒

積算回数                      1,000 回

測定温度 130℃

本発明の触媒系を用いて得られるプロピレンーエチレンブロック共重合体の極限粘度 $[\eta]$ は、1.0 dl/g以上であり、好ましくは1.5 dl/g以上であり、更に好ましくは1.7 dl/g以上である。

極限粘度 $[\eta]$ が1.0 dl/g未満であると、共重合体パウダーのブロッキング性が十分でないことがある。

極限粘度 $[\eta]$ を、1.0 dl/g以上にするには、例えば、重合時に用いる水素の量を少なくすればよい。

本発明の触媒系を用いて得られるプロピレンーエチレンブロック共重合体のキシレン可溶部の極限粘度 $[\eta]$ は、1.0 dl/g以上であり、好ましくは1.5 dl/g以上であり、更に好ましくは2.0 dl/g以上である。

キシレン可溶部の極限粘度 $[\eta]$ が1.0 dl/g未満であると、共重合体パウダーのブロッキング性が十分でないことがある。

キシレン可溶部の極限粘度 $[\eta]$ を、1.0 dl/g以上にするには、例えば、重合時に用いる水素の量を少なくすればよい。

プロピレンーエチレンブロック共重合体のキシレン可溶部の測定法は、以下の通りである。

試料 $5 \pm 0.05$  gを精秤して1000ミリリットルナス型フラスコに入れ、更に、BHT（酸化防止剤） $1 \pm 0.05$  gを添加した後、回転子及びパラキシレン $700 \pm 10$ ミリリットルを投入した。

次いで、ナス型フラスコに冷却器を取り付け、回転子を作動させながら、 $140 \pm 5^\circ\text{C}$ の油浴でフラスコを $120 \pm 30$ 分間加熱して、試料をパラキシレンに溶解させる。

次に、1000ミリリットルビーカーにフラスコの内容物を注いだ後、ビーカー内の溶液を回転子で攪拌しながら、室温（ $25^\circ\text{C}$ ）になるまで放

冷（８時間以上）後、析出物を金網でろ取する。

ロ液は、更にろ紙にてろ過した後、ロ液を３０００ミリリットルビーカーに収容されたメタノール２０００±１００ミリリットル中に注ぎ、この液を室温（２５℃）にて回転子で攪拌しながら、２時間以上放置する。

次いで、析出物を金網でろ取した後。５時間以上風乾後、真空乾燥器にて１００±５℃で、２４０～２７０分間乾燥して、２５℃キシレン可溶成分を回収する。

極限粘度〔 $\eta$ 〕の測定は、以下のようにして行なった。

[極限粘度〔 $\eta$ 〕の測定]

（株）離合社製VMR－０５３型自動粘度計を用い、デカリン溶媒中、温度１３５℃において測定した。

本発明の触媒を用いて得られるプロピレン－エチレンブロック共重合体は、昇温分別クロマトグラフ（TREF）における０℃の溶出成分が、５０重量％以下、好ましくは４０重量％以下であり、更に好ましくは３５重量％以下である。

０℃の溶出成分が５０重量％を超えると、共重合パウダーのブロッキング性が十分でない。

昇温分別クロマトグラフの測定は、以下のようにして行った。

[昇温分別クロマトグラフの測定]

１４０℃のオルトジクロロベンゼンに完全に溶解させた試料溶液を、温度１３５℃に調節した昇温分別クロマトグラフ（TREF）カラムに導入し、次いで速度５℃／h rにて徐々に０℃まで降温し、試料を充填剤に吸着させた。

０℃にて３０分間保持した後、カラムにオルトジクロロベンゼンを流通させ、０℃のまま１０分間保持して充填剤に吸着されない成分を溶出させた。

その後、オルトジクロロベンゼンを流通させながら速度  $40^{\circ}\text{C}/\text{hr}$  にて  $135^{\circ}\text{C}$  まで昇温し、順次ポリマー成分を溶出させた。

このとき、溶出ポリマーの濃度を測定することによって溶出曲線を得た。  
(測定装置)

TRE F カラム : GLサイエンス社製、ステンレスカラム  
(  $4.6\text{mm}\phi \times 150\text{mm}$  )

フローセル : GLサイエンス社製、KBrセル、光路長  $1\text{mm}$

送液ポンプ : センシュウ科学社製、SSC-3100

バルブオープン : GLサイエンス社製、MODEL 554

TRE F オープン : GLサイエンス社製

二系列温調機 : 理学工業社製、REX-C100

濃度検出器 : 液体クロマトグラフィー用赤外検出器、

FOXBORO社製 MIRAN 1A C V F

(測定条件)

溶媒 : オルトジクロロベンゼン

試料濃度 :  $7.5\text{g}/\text{リットル}$

注入量 :  $500\mu\text{リットル}$

流速 :  $2.0\text{ミリリットル}/\text{min}$

カラム充填剤 : クロモソルブ P (  $30/60$  メッシュ )

本発明の触媒を用いて得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体の弾性率  $E$  は、 $330\text{MPa}$  未満で、且つ内部ヘイズ  $H$  が  $55\%$  未満である。

用いる (低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒/高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒) の割合が高いほど、用いるエチレン量が多いほど、柔軟なプロピレン-エチレンブロック共重合体を得られる。

また、メタロセン触媒を用いるとヘイズは55%未満に制御することができる。

本発明の触媒を用いて得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体（パウダー）は、過酸化物等の分解剤を使用して適当な分子量に調整し、所望の用途（射出やフィルム）に用いることが好ましい。

本発明の触媒を用いて得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体には、所望に応じて各種添加剤が添加されていてもよい。

所望に応じて用いられる各種添加剤としては、酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、又は帯電防止剤等が挙げられる。

これらの添加剤は、1種用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

例えば、酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤及びイオウ系酸化防止剤等が挙げられる。

リン系酸化防止剤の具体例としては、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、ジステアarylペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールホスファイト、ビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールホスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-tert-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、テトラキス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4，4-ビフェニレン-ジ-ホスホナイト、アデカスタブ1178（旭電化（株）製）、スミライザーTNP（住友化学（株）製）、JP-135（城北化学（株）製）、アデカスタブ2112（旭電化（株）製）、JPP-2000（城北化学（株）製）、Weston 618（GE社製）、アデカスタブPEP-24G（旭電化（株）製）、アデカスタブPEP-36（旭

電化（株）製）、アデカスタブHP-10（旭電化（株）製）、Sandstab P-E PQ（サンド（株）製）、フォスファイト168（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）等が挙げられる。

フェノール系酸化防止剤の具体例としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-（3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、テトラキス〔メチレン-3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン、トリス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、4, 4'-ブチリデンビス-（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、トリエチレングリコール-ビス〔3-（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオネート〕、3, 9-ビス〔2-〔3-（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕-1, 1-ジメチルエチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、スミライザーBHT（住友化学（株）製）、ヨシノックスBHT（吉富製薬（株）製）、アンテージBHT（川口化学（株）製）、イルガノックス1076（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、イルガノックス1010（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、アデカスタブAO-60（旭電化（株）製）、スミライザーBP-101（住友化学（株）製）、トミノックスTT（吉富製薬（株）製）、TTHP（東レ（株）製）、イルガノックス3114（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、アデカスタブAO-20（旭電化（株）製）、アデカスタブAO-40（旭電化（株）製）、スミライザーBBM-S（住友化学（株）製）、ヨシノックスBB（吉富製薬（株）製）、アンテージW-300（川口化学（株）製）、イルガノックス245（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、アデカスタブAO-70（旭電化（株）製）、トミノックス

917 (吉富製薬 (株) 製)、アデカスタブAO-80 (旭電化 (株) 製)、スミライザーGA-80 (住友化学 (株) 製) 等が挙げられる。

イオウ系酸化防止剤の具体例としては、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス (3-ラウリルチオプロピオネート)、スミライザーTPL (住友化学 (株) 製)、ヨシノックスDLTP (吉富製薬 (株) 製)、アンチオックスL (日本油脂 (株) 製)、スミライザーTPM (住友化学 (株) 製)、ヨシノックスDMTP (吉富製薬 (株) 製)、アンチオックスM (日本油脂 (株) 製)、スミライザーTPS (住友化学 (株) 製)、ヨシノックスDSTP (吉富製薬 (株) 製)、アンチオックスS (日本油脂 (株) 製)、アデカスタブAO-412S (旭電化 (株) 製)、SEENOX 412S (シプロ化成 (株) 製)、スミライザーTDP (住友化学 (株) 製) 等が挙げられる。

本発明の触媒系を用いて得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体をフィルム、シート用途に供する場合の酸化防止剤としては、イルガノックス1010: 物質名: ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、イルガフォス168: 物質名: トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) フォスファイト、イルガノックス1076: 物質名: オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、イルガノックス1330: 物質名: 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、イルガノックス3114: 物質名: トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、P-EPQ: 物質名: テトラキス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) 4, 4'-ビフェニレン-ジ-

フォスファイト、が特に好ましい。

本発明において酸化防止剤を用いる場合は、プロピレン-エチレンブロック共重合体 100 質量部に対し酸化防止剤を 0.001 ~ 1 質量部程度添加すればよい。

これにより、黄変等を防ぐことができ好ましい。

上記の酸化防止剤の具体的な使用例を挙げれば、

#### 例 1

イルガノックス 1010      1000 ppm

PEP-Q      1000 ppm

#### 例 2

イルガノックス 1076      1200 ppm

PEP-Q      600 ppm

イルガフォス 168      800 ppm

#### 例 3

イルガノックス 1010      400 ~ 1000 ppm

イルガフォス 168      750 ~ 1500 ppm

等が挙げられる。

フィルム、シート用途の中和剤としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ヒドロタルサイト (DHT-4A) : 組成式:  $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$  等が特に好ましい。

フィルム、シート用途のアンチブロッキング剤としては、富士シリシア (株) 製の「サイリシア」: 合成シリカ系や、水澤化学工業 (株) 製の「ミズカシル」: 合成シリカ系等が特に好ましい。

フィルム、シート用途のスリップ剤としては、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ペヘニン酸アミド、エチレンビスステ



アリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、ステアリルエルカアミド、オレイルパルミトアミドが特に好ましい。

本発明において造核剤を用いる場合、造核剤の添加量は、通常、プロピレンーエチレンブロック共重合体に対して10ppm以上であり、好ましくは10～10000ppmの範囲であり、より好ましくは10～5000ppmの範囲であり、更に好ましくは10～2500ppmである。

10ppm以上では、低温ヒートシール性が改善され、一方、10000ppmを超えるとコストが上昇する。

以下に、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

本発明の触媒を用いて得られるプロピレンーエチレンブロック共重合体のエチレン含量、 $f_{EE}$ 、 $r_1 \cdot r_2$ 、極限粘度 $[\eta]$ 、キシレン可溶部の極限粘度 $[\eta]$ 等の樹脂特性は、明細書本文中に記載した方法により測定した。

プロピレンーエチレンブロック共重合体の引張弾性率は、プロピレンーエチレンブロック共重合体をプレス成形して試験片を作成し、JIS K-7113に準拠し、測定した。

試験片（2号ダンベル）厚み：1mm

クロスヘッド速度：50mm/min

ロードセル：100kg

プロピレンーエチレンブロック共重合体の内部ヘイズは、プロピレン系ブロック重合体をプレス成形して厚さ1mmの試験片を作製し、表面の散乱を除去するために、試験片表面にシリコンオイル（信越シリコン社製、KF56）を塗布した後、JIS K7105に準拠し、測定を行った。

プロピレンーエチレンブロック共重合体の透明性は、上記と同様の試験

片について目視にて測定した。

透明性の評価基準は透明性が良好であるものを○、劣るものを×とした。

プロピレン-エチレンブロック共重合体のモルホロジーは、一辺が5 cm以上の塊が発生した場合を×、一辺が1 cm以上5 cm未満の塊が発生した場合を○、一辺が1 cm未満の塊であった場合を◎とした。

#### 実施例 1

(1) (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチル-インデニル) ジルコニウムジクロリドの合成

① (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデン) の合成

窒素気流下、1 L 三つ口フラスコに、THF 100 mL と Mg 5.0 g (206 mmol) を加えた。

次に、1, 2-ジブロモエタン 0.1 mL を加え、攪拌し、Mg を活性化した。

30 分間攪拌後、溶媒を抜き出し、新たに THF 100 mL を添加した。

更に、2-ブロモインデン 10.0 g (51.3 mmol) の THF 溶液 250 mL を 2 時間かけて滴下した。

滴下終了後、室温で 2 時間攪拌した後、-78℃に冷却し、ジクロロジメチルシラン 6.2 mL (51.3 mmol) の THF 100 mL 溶液を 1 時間で滴下した。

15 時間攪拌後、溶媒を留去し、残渣をヘキサン 300 mL で抽出し、溶媒を留去することにより、2-クロロメチルシリルインデン 9.6 g (46.2 mmol) を得た。(収率 90%)

次に、窒素気流下、1 L 三つ口フラスコに、THF 400 mL と 2-クロロメチルシリルインデン 9.6 g を加え -78℃に冷却し、LiN (ト

リメチルシリル)<sub>2</sub>のTHF溶液(1.0M)を46.2mL(46.2mmol)滴下した。

室温で15時間攪拌後、溶媒を留去し、ヘキサン300mLで抽出し、溶媒を留去することにより、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(インデン) 2.5g(7.2mmol)を得た。(収率31%)

<sup>1</sup>H-NMR(90MHz, CDCl<sub>3</sub>)の測定値  
δ: -0.69, 0.73(12H, ジメチルシリレン), 3.66(4H, -CH<sub>2</sub>-), 7.17(8H, Ar-H)

②(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライドの合成

シュレンク瓶に、前記(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(インデン) 2.5g(7.2mmol)とエーテル100mLを添加した。

-78℃に冷却し、n-BuLi(ヘキサン溶液1.6M) 9.0mL(14.8mmol)を添加した後、室温で12時間攪拌した。

溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン20mLで洗浄することにより、リチウム塩を定量的に得た。

シュレンク瓶に、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(インデン)のリチウム塩(6.97mmol)をTHF50mLに溶解し、-78℃に冷却した。

次に、ヨードメチルトリメチルシラン2.1mL(14.2mmol)をゆっくりと滴下し、室温で12時間攪拌した。

溶媒を留去し、エーテル50mLを添加して、飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄した。

分液後、有機相を乾燥し、溶媒を除去し、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデン) 3.04 g (5.9 mmol) を得た。(収率84%)

窒素気流下において、シュレンク瓶に、前記の(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデン) を3.04 g (5.9 mmol) とエーテル50 mL を添加した。

-78℃に冷却し、n-BuLi (ヘキサン溶液1.54 M) 7.6 mL (11.8 mmol) を添加した後、室温で12時間攪拌した。

溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン40 mL で洗浄することにより、リチウム塩のエーテル付加体3.06 g (5.1 mmol) を得た。(収率86%)

$^1\text{H-NMR}$  (90 MHz, THF- $d_8$ ) の測定値  
 $\delta$ : 0.04 (s, 18H, トリメチルシリル), 0.48 (s, 12H, ジメチルシリレン), 1.10 (t, 6H, メチル), 2.59 (s, 4H, メチレン), 3.38 (q, 4H, メチレン), 6.2~7.7 (m, 8H, Ar-H)

窒素気流下で、前記のリチウム塩のエーテル付加体をトルエン50 mL に溶解した。

-78℃に冷却し、予め-78℃に冷却した四塩化ジルコニウム1.2 g (5.1 mmol) のトルエン懸濁液20 mL を滴下した。

滴下後、室温で6時間攪拌し、反応溶液の溶媒を留去した。

得られた残渣をジクロロメタンにより再結晶化したところ、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライド0.9 g (1.33 mmol) を得た。(収率26%)

$^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) の測定値  
 $\delta$ : 0.0 (s, 18H, トリメチルシリル), 1.02, 1.12 (s, 12H, ジメチルシリレン), 2.51 (dd, 4H, メチレン), 7.1-7.6 (m, 8H, Ar-H)

## (2) 共重合

1 L のオートクレーブに、液体プロピレン 500 mL を投入し、室温下でトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (2M、1.0 mmol、0.5 mL) を触媒投入管よりヘプタン 5 mL と共に投入した。

一方、50 mL のシュレンク瓶に窒素気流下、脱気ヘプタン 5 mL、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (2M、0.5 mmol、0.25 mL)、ウィトコ (Witco) 社製シリカ担持メチルアルミノキサン (MAO) のヘプタンスラリー (Al 担持量: 22.8 質量%、0.3 mmol、0.78 mL、0.38 mmol/mL)、ジメチルシリレンビス (2-メチルベンゾインデニル) ジルコニウムジクロライド (0.2  $\mu\text{mol}$ 、0.01 mL) 及び (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライド (0.4  $\mu\text{mol}$ 、0.02 mL) を投入し、室温で3分間攪拌した。

攪拌終了後、触媒スラリーを触媒投入管より高圧窒素を用いて攪拌下 (400 rpm)、35°C で投入した。

投入管の洗浄を目的にヘプタン 10 mL を、投入管に仕込み、高圧窒素でプロピレン中に投入した。

その後、5分間かけて40°Cまで昇温し、そのまま10分間プロピレンの重合を行った。

次に、エチレン分圧が0.25 MPa となるようにエチレンを投入した。重合温度が40°Cになるように重合温度を維持した。

15分後、メタノール3 mLを投入管より投入し、ゆっくりと未反応ガスを抜き、得られたパウダーを加熱乾燥することによりプロピレン-エチレンブロック共重合体を得た。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表1に示す。

## 実施例2

1 Lのオートクレーブに、液体プロピレン500 mLを投入し、室温下でトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液(2 M、1.0 mmol、0.5 mL)を触媒投入管よりヘプタン5 mLと共に投入した。次に、水を0.01 MPa投入した。

一方、50 mLのシュレンク瓶に窒素気流下、脱気ヘプタン5 mL、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液(2 M、0.5 mmol、0.25 mL)、ウィトコ(Witco)社製シリカ担持メチルアルミノキサン(MAO)のヘプタンスラリー(A1担持量:22.8質量%、0.5 mmol、1.25 mL、0.38 mmol/mL)、ジメチルシリレンビス(2-メチルベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド(0.2  $\mu$ mol、0.01 mL)及び(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)ービス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド(0.8  $\mu$ mol、0.08 mL)を投入し、室温で3分間攪拌した。

攪拌終了後、触媒スラリー2.8 mLを触媒投入管より高压窒素を用いて攪拌下(400 rpm)、45℃で投入した。

投入管の洗浄を目的にヘプタン10 mLを、投入管に仕込み、高压窒素でプロピレン中に投入した。

その後、5分間かけて55℃まで昇温し、そのまま20分間プロピレンの重合を行った。

そして、5分間かけて55℃まで昇温した。

次に、エチレン分圧が0.25MPaとなるようにエチレンを投入した。重合温度が55℃になるように重合温度を維持した。

15分後、メタノール3mLを投入管より投入し、ゆっくりと未反応ガスを抜き、得られたパウダーを加熱乾燥することによりプロピレン-エチレンブロック共重合体を得た。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表1に示す。

### 実施例3

1Lのオートクレーブに、液体プロピレン500mLを投入し、室温でトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液(2M、1.0mmol、0.5mL)を触媒投入管よりヘプタン5mLと共に投入した。次に、水を0.03MPa投入した。

一方、50mLのシュレンク瓶に窒素気流下、脱気ヘプタン5mL、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液(2M、0.5mmol、0.25mL)、ウィトコ(Witco)社製シリカ担持メチルアルミノキサン(MAO)のヘプタンスラリー(A1担持量:22.8質量%、0.9mmol、2.4mL、0.38mmol/mL)、ジメチルシリレンビス(2-メチルベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド(0.2mmol、0.01mL)及び(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド(1.6mmol、0.16mL)を投入し、室温で3分間攪拌した。

攪拌終了後、触媒スラリー2.5mLを触媒投入管より高圧窒素を用いて攪拌下(400rpm)、35℃で投入した。

投入管の洗浄を目的にヘプタン10mLを、投入管に仕込み、高圧窒素でプロピレン中に投入した。

その後、5分間かけて40℃まで昇温し、そのまま22分間プロピレン

の重合を行った。

そして、5分間かけて55℃まで昇温した。

次に、エチレン分圧が0.2MPaとなるようにエチレンを投入した。

重合温度が55℃になるように重合温度を維持した。

10分後、メタノール3mLを投入管より投入し、ゆっくりと未反応ガスを抜き、得られたパウダーを加熱乾燥することによりプロピレン-エチレンブロック共重合体を得た。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表1に示す。

#### 実施例4

(1) (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデン) ジルコニウムジクロライドの合成  
シュレンク瓶に、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデン) 0.83g (2.4mmol) とエーテル50mLを投入した。

-78℃に冷却し、n-BuLi (ヘキサン溶液1.6M) を3.1mL (5.0mmol) 投入した後、室温で12時間攪拌した。

溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン20mLで洗浄することにより、リチウム塩のエーテル付加体1.1g (2.3mmol) を得た。

このリチウム塩のエーテル付加体を、THF 50mLに溶解し、-78℃に冷却した。

臭化n-ブチル0.57mL (5.3mmol) をゆっくりと滴下し、室温で12時間攪拌した。

溶媒を留去し、ヘキサン50mLで抽出後、溶媒を除去し、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデン) 0.81g (1.77mmol) を得た。(収率74%)



次に、窒素気流下において、シュレンク瓶に前記の（１，２′－ジメチルシリレン）（２，１′－ジメチルシリレン）－ビス（３－ｎ－ブチルインデン）０．８１ｇ（１．７７ｍｍｏｌ）とエーテル１００ｍＬを投入した。

－７８℃に冷却し、ｎ－ＢｕＬｉ（ヘキサン溶液１．５４Ｍ）を２．７ｍＬ（４．１５ｍｍｏｌ）投入した後、室温で１２時間攪拌した。

溶媒を留去し、得られた固体をヘキサンで洗浄することにより、リチウム塩のエーテル付加体０．２８ｇ（１．４３ｍｍｏｌ）を得た。

窒素気流下で前記のリチウム塩のエーテル付加体を、トルエン５０ｍＬに溶解した。

－７８℃に冷却し、予め、－７８℃に冷却した四塩化ジルコニウム０．３３ｇ（１．４２ｍｍｏｌ）のトルエン懸濁液５０ｍＬを滴下した。

滴下後、室温で６時間攪拌した。

次に、ろ過後、溶媒を留去し、ジクロロメタンより再結晶することにより、（１，２′－ジメチルシリレン）（２，１′－ジメチルシリレン）－ビス（３－ｎ－ブチルインデニル）ジルコニウムジクロライド０．２ｇ（０．３２ｍｍｏｌ）を得た。（収率２２％）

<sup>1</sup>H-NMR（９０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ<sub>3</sub>）の測定値  
δ：０．８８，０．９９（１２Ｈ，ジメチルシリレン），０．７－１．０，１．１－１．５（１８Ｈ，ｎ－Ｂｕ），７．０－７．６（８Ｈ，ベンゼン環プロトン）

## （２）共重合

１Ｌのオートクレーブに、液体プロピレン５００ｍＬを投入し、室温下でトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液（２Ｍ、１．０ｍｍｏｌ、０．５ｍＬ）を触媒投入管よりヘプタン５ｍＬと共に投入した。次に、水を０．０３ＭＰａ投入した。

一方、50 mLのシュレンク瓶に窒素気流下、脱気ヘプタン5 mL、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液（2 M、0.5 mmol、0.25 mL）、ウィトコ（Witco）社製シリカ担持メチルアルミノキサン（MAO）のヘプタンスラリー（Al担持量：22.8質量%、1.6 mmol、4.2 mL、0.38 mmol/mL）、ジメチルシリレンビス（2-フェニルインデニル）ジルコニウムジクロライド（0.2 μmol、0.01 mL）及び（1, 2'-ジメチルシリレン）（2, 1'-ジメチルシリレン）-ビス（3-n-ブチルインデニル）ジルコニウムジクロライド（3.0 μmol、0.30 mL）を投入し、室温で3分間攪拌した。

攪拌終了後、触媒スラリー4.9 mLを触媒投入管より高圧窒素を用いて攪拌下（400 rpm）、35℃で投入した。

投入管の洗浄を目的にヘプタン10 mLを、投入管に仕込み、高圧窒素でプロピレン中に投入した。

その後、5分間かけて40℃まで昇温し、そのまま20分間プロピレンの重合を行った。

そして、5分間かけて55℃まで昇温した。

次に、エチレン分圧が0.1 MPaとなるようにエチレンを投入した。

重合温度が55℃になるように重合温度を維持した。

40分後、メタノール3 mLを投入管より投入し、ゆっくりと未反応ガスを抜き、得られたパウダーを加熱乾燥することによりプロピレン-エチレンブロック共重合体を得た。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表1に示す。

尚、ジメチルシリレンビス（4-フェニルインデニル）ジルコニウムジクロライドは、特開平6-100579号公報に従って合成した。

#### 実施例 5

(予備重合)

攪拌翼付きの500 mLのシュレンク瓶を10℃の水浴に浸し、窒素気流下、ウィトコ (W i t c o) 社製シリカ担持メチルアルミノキサン (M A O) 2.0 g (A l 担持量: 22.8質量%)、脱水トルエン40 mLを投入し、しばらく攪拌した。

攪拌下、ジメチルシリレンビス (ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロライド (9.0  $\mu$ mol) 及び (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライド (13.5  $\mu$ mol) を順に投入し、25分間攪拌した。

そして、プロピレン0.16 MPaを投入し、2時間プロピレンの圧力を保持した。

脱圧後、窒素置換を行い、容器全体の質量を測定したところ、質量が2.5 g増加していた。

次に、デカンテーションにより上澄みの溶媒を除いた後、脱水ヘプタン50 mLで3回予備重合触媒を洗浄し、最後にもう一度脱水ヘプタンを最初にデカンテーションした際に除いた量投入し、予備重合触媒のヘプタンスラリーを得た。

(共重合)

5 Lのオートクレーブに液体プロピレン (2 L) を投入後、室温下でトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (2 M、5.0 mmol、2.5 mL) を触媒投入管よりヘプタン (5 mL) と共に投入し、55℃に昇温した。

次に、上記触媒スラリー (1.9 mL) を触媒投入管より高圧窒素 (3.0 MPa) を用いて、400 rpmで攪拌しながら投入した。

更に、投入管の洗浄を目的に脱水ヘプタン (5 mL) を触媒投入管に仕

込み、高圧窒素でオートクレーブに投入した。

次に、55℃で、30分間重合を行った後、エチレン分圧が0.2 MPaとなるようにエチレンを投入した。

60分間、エチレン分圧が0.2 MPaを維持するように投入し続けた。

重合反応終了後、メタノール(5 mL)を投入管より投入し、ゆっくりと未反応ガスを抜き、得られたパウダーを加熱乾燥することによりプロピレン-エチレンブロック共重合体を得た。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表1に示す。

#### 実施例6

実施例5の共重合において、エチレン分圧を0.1 MPaとした以外は、実施例5と同様に反応及び操作を行なった。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表1に示す。

#### 実施例7

(予備重合)

攪拌翼付きの500 mLのシュレンク瓶を10℃の水浴に浸し、窒素気流下、ウィトコ(Witco)社製シリカ担持メチルアルミノキサン(MAO) 2.4 g (Al担持量: 22.8質量%)、脱水トルエン(40 mL)を投入し、しばらく攪拌した。

攪拌下、ジメチルシリレンビス(ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド(14.0  $\mu\text{mol}$ )及び(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド(14.0  $\mu\text{mol}$ )を順に投入し、25分間攪拌した。

そして、プロピレン0.14 MPaを投入し、1時間プロピレンの圧力を保持した。

脱圧後、窒素置換を行い、容器全体の質量を測定したところ、質量が4.

0 g 増加していた。

次に、デカンテーションにより上澄みの溶媒を除いた後、脱水ヘプタン 50 mL で 3 回予備重合触媒を洗浄し、最後にもう一度脱水ヘプタンを最初にデカンテーションした際に除いた量投入し、予備重合触媒のヘプタンスラリーを得た。

(共重合)

5 L のオートクレーブに液体プロピレン (2 L) を投入後、室温下でトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (2 M、5.0 mmol、2.5 mL) を触媒投入管よりヘプタン (5 mL) と共に投入し、55℃に昇温した。

次に、上記触媒スラリー (3.0 mL) を触媒投入管より高圧窒素 (3.0 MPa) を用いて、400 rpm で攪拌しながら投入した。

更に、投入管の洗浄を目的に脱水ヘプタン (5 mL) を触媒投入管に仕込み、高圧窒素でオートクレーブに投入した。

次に、55℃で、30 分間重合を行った後、エチレン分圧が 0.25 MPa となるようにエチレンを投入した。

60 分間、エチレン分圧が 0.2 MPa を維持するように投入し続けた。

重合反応終了後、メタノール (5 mL) を投入管より投入し、ゆっくりと未反応ガスを抜き、得られたパウダーを加熱乾燥することによりプロピレン-エチレンブロック共重合体を得た。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表 1 に示す。

#### 比較例 1

(予備重合)

攪拌機を備えた内容積 1 L のガラス製オートクレーブ反応器を窒素ガスで十分に置換した後、ヘプタン 400 mL を投入した。

反応器内の温度を 20℃に保ち、トリエチルアルミニウム 28 mmol、

ジシクロペンチルジメトキシシラン 2.8 mmol 及び三塩化チタン触媒（丸紅ソルベイ化学社製「XP-40」）5 g を投入した後、プロピレンを触媒 1 g 当たり 3 g となるように、連続的に 1 時間反応器に導入した。

尚、この間、温度は 20℃ に保持した。

プロピレンの供給を停止した後、反応器内を窒素ガスで十分に置換し、得られたチタン含有ポリプロピレンを精製ヘプタンで 4 回洗浄した。

分析の結果、触媒 1 g 当たり 2.9 g のプロピレンが重合していた。

（共重合）

攪拌機を備えた内容積 300 L のステンレス製オートクレーブ反応器を窒素ガスで十分に置換した後、液体プロピレンを 200 リットル、水素 1 mol %、トリエチルアルミニウムを 120 mmol、ジシクロペンチルジメトキシシラン 29.5 mmol を加え、反応器内温度を 70℃ に昇温した後、予備重合で得られたチタン含有ポリプロピレンを触媒として 2.6 g、窒素ガス雰囲気下に加えた。

次に、55℃ で 20 分間プロピレンの重合を行った。

その後、エチレンを供給し、エチレンガス濃度が 13 mol % とした。

エチレンガス濃度を 13 mol % となるように連続的に供給を続け、55℃ で 120 分間プロピレンとエチレンの共重合を行った。

重合体スラリーを液体サイクロンに通し、液体プロピレンを重合槽へ戻し、共重合体粒子をフラッシュタンクへ送り液体プロピレンを蒸発させ、共重合体粒子を得た。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表 1 に示す。

#### 比較例 2

1 L のオートクレーブに、液体プロピレン 500 mL を投入し、室温下でトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液（2 M、1.0 mmol、0.5 mL）を触媒投入管よりヘプタン 5 mL と共に投入した。

一方、50 mLのシュレンク瓶に窒素気流下、脱気ヘプタン5 mL、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液（2 M、0.5 mmol、0.25 mL）、ウィトコ（Witco）社製シリカ担持メチルアルミノキサン（MAO）のヘプタンスラリー（Al担持量：22.8質量%、0.1 mmol、0.26 mL、0.38 mmol/mL）、ジメチルシリレンビス（2-メチルベンゾインデニル）ジルコニウムジクロライド（0.2  $\mu$ mol、0.01 mL）を投入し、室温で3分間攪拌した。

攪拌終了後、触媒スラリー5.0 mLを触媒投入管より高压窒素を用いて攪拌下（400 rpm）、35℃で投入した。

投入管の洗浄を目的にヘプタン10 mLを、投入管に仕込み、高压窒素でプロピレン中に投入した。

その後、5分間かけて40℃まで昇温し、そのまま10分間プロピレンの重合を行った。

次に、エチレン分圧が0.35 MPaとなるようにエチレンを投入した。重合温度が40℃になるように重合温度を維持した。

1.5分後、メタノール3 mLを投入管より投入し、ゆっくりと未反応ガスを抜き、得られたパウダーを加熱乾燥することによりプロピレン-エチレンブロック共重合体を得た。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表1に示す。

### 比較例 3

（1，2'-ジメチルシリレン）（2，1'-ジメチルシリレン）-ビス（3-トリメチルシリルメチルインデニル）ジルコニウムジクロライドを用いた他は、比較例2と同様に反応及び操作を行なった。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表1に示す。

表 1

	実施例							比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
エチレン含量 (モル%)	5.5	4.8	4.1	2.5	5.7	2.8	6.0	20.5	—	—
$[\eta]$ (dL/g)	1.7	3.4	3.6	3.8	3.8	4.1	3.9	7.2	1.35	4.2
キシレン可溶部 $[\eta]$ (dL/g)	2.5	3.8	4.2	3.9	3.3	3.8	4.2	6.8	0.9	4.2
モルホロジー	○	○	○	○	◎	◎	◎	○	×	×
$f_{EEE}$ (モル%)	0	0	0	0	0	0	0	0.12	0	0
$r_1 \cdot r_2$	1.17	1.37	1.38	1.31	1.21	1.34	1.28	4.01	1.2	1.31
TREFの0℃ 溶出部 (質量%)	37	39	41	43	36	33	21	31	32	95
引張弾性率 (MPa)	270	103	71	81	86	107	194	70.5	144	72
内部ヘイズ (%)	32	51	41	35	28	32	25	81	25	10
透明性	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○

## 産業上の利用可能性

本発明の低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒と高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒を組み合わせた担持触媒により、パウ



ダー粒子が固着せず、透明性が高いプロピレンーエチレンブロック共重合体が製造できる。

## 請 求 の 範 囲

1. (1) 高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒、(2) 低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒、(3) 多孔質担体、(4) アルミノキサン又は前記メタロセン触媒と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、及び必要に応じて(5) 有機アルミニウム化合物よりなる触媒系を用いてプロピレンとエチレンを共重合させるプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法。

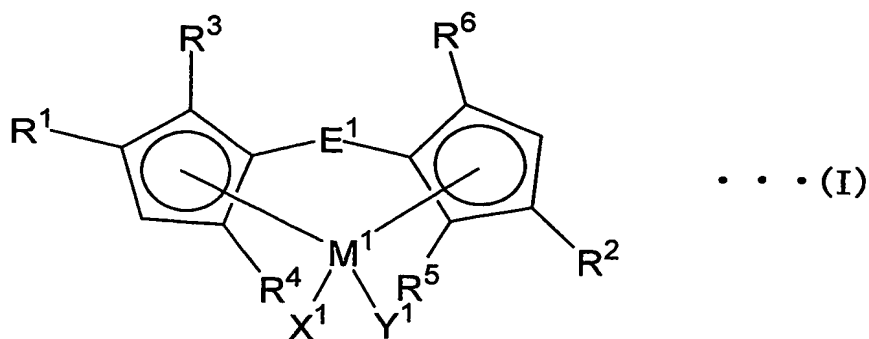
2. 第一工程としてプロピレンを重合し、第二工程としてプロピレンとエチレンのランダム共重合を行なう請求項1に記載のプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法。

3. プロピレン-エチレンブロック共重合体が、下記要件を満たす請求項2に記載のプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法。

(1)  $[EEE]$  のトリアド (t r i a d) 連鎖分率  $f_{EEE} \leq 0.1$  (モル%)、(2)  $R1 \cdot R2 \geq 0.5$ 、(3) 極限粘度  $[\eta] \geq 1.0$  dl/g、(4) キシレン可溶部の極限粘度  $[\eta] \geq 1.0$  dl/g

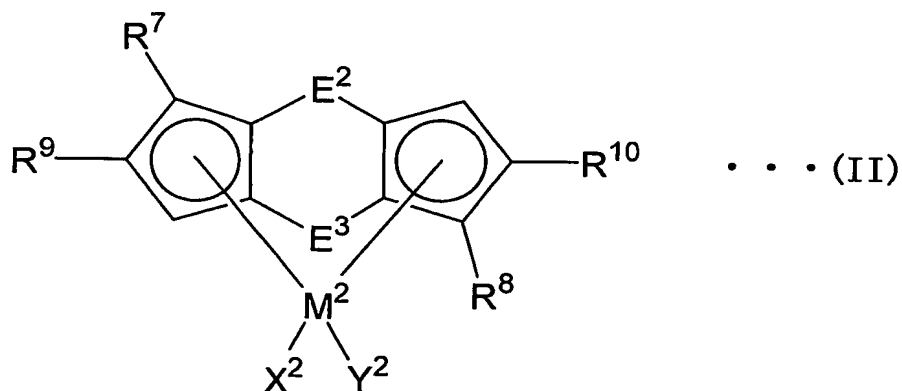
4. 高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒が単架橋メタロセン触媒であり、低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒が二架橋メタロセン触媒である請求項1又は2に記載のプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法。

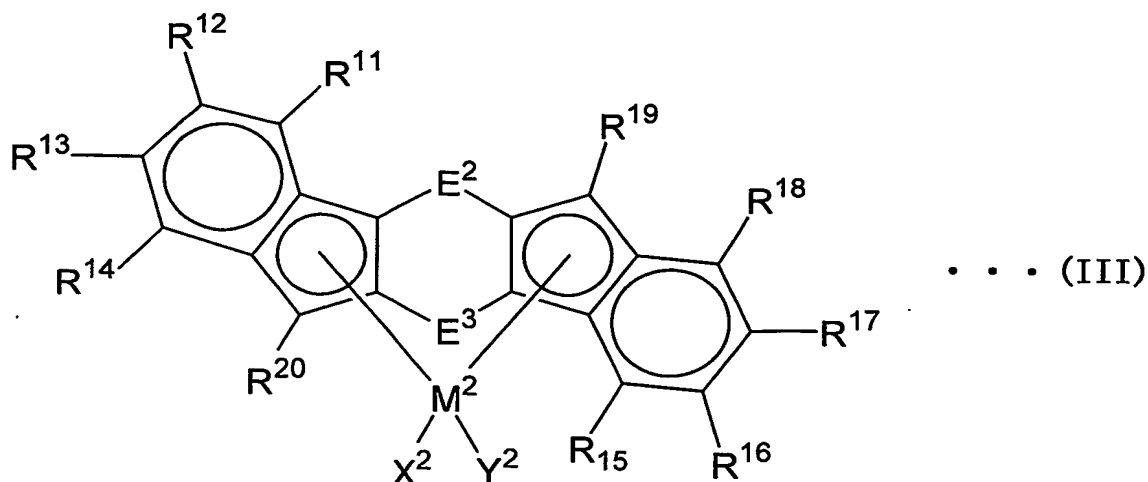
5. 単架橋メタロセン触媒が、一般式 (I)



(式中、 $E^1$ は二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を示す。 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ水素、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示す。 $M^1$ は周期律表ⅠⅤ～ⅤⅠ族の遷移金属を示す。また、 $X^1$ 、 $Y^1$ はそれぞれ共有結合性の配位子を示す。尚、 $X^1$ 及び $Y^1$ は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。]

で表わされる遷移金属化合物であり、二架橋メタロセン触媒が一般式(II)又は一般式(III)





(式中、 $E^2$ 及び $E^3$ は二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を示す。 $R^9 \sim R^{18}$ は、それぞれ水素、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{19}$ 及び $R^{20}$ は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示す。 $M^2$ は周期律表ⅠⅤ～ⅤⅠ族の遷移金属を示す。また、 $X^2$ 、 $Y^2$ はそれぞれ共有結合性の配位子を示す。尚、 $X^1$ 及び $Y^1$ は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。)

で表わされる遷移金属化合物である請求項4に記載のプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法。

6. 単架橋メタロセン触媒がジメチルシリレンビス(2-メチルベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド又はジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリドであり、二架橋メタロセン触媒が(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ービス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド又は(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシ

リレン)ービス(3-n-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリドである請求項4に記載のプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法。

7. 請求項1又は2に記載の方法で製造されたプロピレンーエチレンブロック共重合体。

8. 弾性率Eが330(MPa)未満で、且つ内部ヘイズHが55(%)未満である請求項7に記載のプロピレンーエチレンブロック共重合体。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14317

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F4/656, C08F297/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F4/64-4/658, C08F297/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-292912 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 26 October, 1999 (26.10.99), Claims; Par. Nos. [0012], [0024], [0028], [0068] (Family: none)	1-8
P, X	JP 2002-348343 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 04 December, 2002 (04.12.02), Claims; Par. Nos. [0047], [0052] [0111] (Family: none)	1-8
P, A	JP 2004-0187553 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 22 January, 2004 (22.01.04), Claims (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
--	--

Date of the actual completion of the international search  
04 February, 2004 (04.02.04)

Date of mailing of the international search report  
17 February, 2004 (17.02.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14317

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-053509 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 27 February, 1996 (27.02.96), Claims (Family: none)	1-8
X A	JP 2002-201322 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 19 July, 2002 (19.07.02), Claims (Family: none)	7-8 1-6
X A	JP 07-173233 A (Tokuyama Corp.), 11 July, 1995 (11.07.95), Claims (Family: none)	7-8 1-6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14317

The terms "a metallocene catalyst giving a highly crystalline polypropylene" and "a metallocene catalyst giving a lowly crystalline polypropylene" in claim 1 are unclear as to what catalyst is specifically implied thereby. The terms "a monocrosslinked metallocene catalyst" and "a dicrosslinked metallocene catalyst" in claim 4 involve an extremely large number of compounds. However, the compounds which are disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are limited to an extremely small part of the compounds claimed. The compounds claimed are not sufficiently supported in the meaning of Article 6 of the PCT.

Therefore, no search has been made for any subject matter other than those falling under claim 5.



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/14317

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F 4/656、C08F297/08

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F 4/64-4/658、C08F297/08

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-292912 A (出光石油化学株式会社) 199 9. 10. 26 特許請求の範囲、【0012】、【0024】、 【0028】、【0068】 (ファミリーなし)	1-8
PX	JP 2002-348343 A (出光石油化学株式会社) 20 02. 12. 04 特許請求の範囲、【0047】、【005 2】、【0111】 (ファミリーなし)	1-8
PA	JP 2004-0187553 A (出光石油化学株式会社) 2 004. 01. 22 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 02. 2004

国際調査報告の発送日

17. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中川 淳子

4 J

2940

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 08-053509 A (旭化成工業株式会社) 1996. 02. 27 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
X	J P 2002-201322 A (出光石油化学株式会社) 20	7-8
A	02. 07. 19 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
X	J P 07-173233 A (株式会社トクヤマ) 1995. 0	7-8
A	7. 11 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6

クレーム 1 に規定されている、「高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒」および「低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒」は、具体的にどのような触媒であるのか不明である。また、クレーム 4 に規定されている、「単架橋メタロセン触媒」および「二架橋メタロセン触媒」は、非常に多数の化合物を包含している。しかしながら、PCT 第 5 条の意味において開示されているのは、クレームされた化合物のごくわずかな部分にすぎず、PCT 第 6 条の意味で十分に裏付けられていない。

よって、調査は、クレーム 5 の場合に該当するもの以外については行っていない。